

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 791 352 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
27.08.1997 Patentblatt 1997/35

(51) Int. Cl.⁶: **A61K 7/13**

(21) Anmeldenummer: **97102489.8**

(22) Anmeldetag: **15.02.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK FR GB IT LI NL

(30) Priorität: **24.02.1996 DE 19606976**
29.05.1996 DE 19621499
29.05.1996 DE 19621497

(71) Anmelder: **GOLDWELL GmbH**
D-64297 Darmstadt (DE)

(72) Erfinder:
• **Lorenz, Heribert**
64401 Gross-Biebrau (DE)
• **Golinski, Frank, Dr.**
64297 Darmstadt (DE)
• **Kufner, Frank**
64297 Darmstadt (DE)

(54) Haarfärbemittel

(57) Ein Haarfärbemittel, mit dem eine ausdrucks-
volle, intensive rote bzw. rotviolette Grundfärbung
erzielt wird, die durch Zusatz entsprechender Kuppler
nuanciert werden kann, enthält ein mit Peroxid reagie-
rendes Entwickler-Kuppler-System aus

- a) mindestens einer Entwicklersubstanz, ausge-
wählt aus 2-(2'-Hydroxyethylamino)-5-aminotoluol,
1-Amino-4-bis-(2'-hydroxyethyl)aminobenzol
und/oder 2-(2,5-Diaminophenyl)ethanol bzw. deren
wasserlöslichen Salzen;
- b) 5-Amino-2-methylphenol; und
- c) 4-Amino-3-methylphenol.

EP 0 791 352 A2

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Haarfärbemittel auf Basis eines mit Peroxid reagierenden Entwickler-Kuppler-Systems, das einen ausdrucksvollen, brillanten und dauerhaften roten bzw. rotvioletten Grundton liefert, der entweder als solcher angewandt, oder, in Kombination mit weiteren Entwickler- und/oder Kupplersubstanzen, zur Erzielung zusätzlicher Farbnuancen benutzt werden kann.

Die nach wie vor in Haarfärbemitteln meist eingesetzten Entwicklersubstanzen sind 1,4-Diaminobenzol (p-Phenylendiamin) und 1-Methyl-2,5-diaminobenzol (p-Toluyldiamin). Die Verwendung dieser Substanzen ist insofern nicht völlig problemfrei, als sie bei extrem empfindlichen Personen in speziellen Fällen zu Hautsensibilisierungen führen können (bei sogenannten "Para-Allergikern").

Es wurde bereits versucht, dieses Problem durch Verwendung alternativer Entwicklersubstanzen zu lösen. Dies ist in beschränktem Umfang möglich durch den Einsatz von Tetraaminopyrimidin oder 2-(2,5-Diaminophenyl)ethanol (vgl. EP-A 7537 und EP-B 400 330); jedoch müssen dann erhebliche Abstriche in der Farbeintensität und den Variationsmöglichkeiten der verschiedenen Farbtöne hingenommen werden.

Eine weitgehend optimale Lösung des Problems, nämlich die Abwesenheit von Hautsensibilisierung einerseits und eine große Variationsbreite der Erzielung möglicher Farbnuancen andererseits, wird durch den in der EP-A 615 743 beschriebenen Einsatz von 2-(2'-Hydroxyethylamino-5-aminotoluol bzw. dessen wasserlöslichen Salzen als Entwickler-substanzen in Haarfärbemitteln erreicht.

Auch 1-Amino-4-bis-(2'-hydroxyethyl)aminobenzol (N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-phenylendiamin) und dessen Salze sind bereits als Entwicklersubstanzen in Haarfärbemitteln vorgeschlagen worden und in der vorläufigen Zulassungsliste für Haarfarben der EG unter der Nr. A 50 enthalten; jedoch bleiben auch bei Verwendung dieser Substanzen in Kombination mit den üblichen Kupplersubstanzen noch farbertechnische Wünsche offen.

Die Erfindung geht daher von der Aufgabenstellung aus, ein Haarfärbemittel zu schaffen, das 2-(2'-Hydroxyethylamino)-5-aminotoluol, 1-Amino-4-bis-(2'-hydroxyethyl)aminobenzol und/oder 2-(2,5-Diaminophenyl)ethanol bzw. deren wasserlösliche Salze als Entwicklersubstanz(en) enthält und zur Herstellung eines roten bzw. rotvioletten Farbtons geeignet ist.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß ein solches Haarfärbemittel ein mit Peroxid reagierendes Entwickler-Kuppler-System enthält, das aus einer Kombination aus mindestens einer der Substanzen 2-(2'-Hydroxyethylamino)-5-aminotoluol, 1-Amino-4-bis-(2'-hydroxyethyl)aminobenzol und/oder 2-(2,5-Diaminophenyl)ethanol bzw. dessen wasserlöslichen Salzen, 5-Amino-2-methylphenol und 4-Amino-3-methylphenol besteht.

Bei Anwendung dieser Zusammensetzungen auf Basis einer üblichen Grundlage wird nach der Oxidation mit Peroxid eine sehr ausdrucksvolle, intensive rote bzw. rotviolette Grundfärbung erhalten, die durch Zusatz entsprechender weiterer Kupplersubstanzen zu anderen Farbnuancen variiert werden kann.

Solche bevorzugten weiteren Kupplersubstanzen sind insbesondere Resorcin, 2-Methylresorcin, 4-Chlorresorcin, 3-Aminophenol, 2-Aminophenol, 2-Amino-4- β -hydroxyethylaminoanisol bzw. dessen wasserlösliche Salze und α -Naphthol.

Damit soll jedoch der Zusatz weiterer Kupplersubstanzen keineswegs ausgeschlossen sein.

Auch die Mitverwendung weiterer, an sich bekannter Entwicklersubstanzen ist möglich. Neben den bereits eingangs genannten sind hierbei insbesondere noch 4-Aminophenol, 5-Aminosalicylsäure und/oder Hydroxytriaminopyrimidine, wie sie aus der EP-B 467 026 bekannt sind, zu erwähnen.

Als solche werden insbesondere das aus der bereits erwähnten EP-B 467 026 bekannte 2,4,5-Triamino-6-hydroxypyrimidin und das 4,5,6-Triamino-2-hydroxypyrimidin eingesetzt, insbesondere auch als Sulfat-Salze.

Die Konzentration der Entwicklersubstanzen liegt zwischen etwa 0,05 und 5%, vorzugsweise 0,1 und 4%, insbesondere 0,25 bis 0,5% und 2,5 bis 3% Gew.-% der Gesamtzusammensetzung des Haarfärbemittels (ohne Oxidationsmittel), wobei sich die Angaben jeweils auf den Anteil an freier Base beziehen.

Die Kupplersubstanzen als Reaktionspartner der Entwicklersubstanz(en) liegen in den erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln etwa im gleichen Anteil wie die Entwicklersubstanzen vor, d. h., also in Mengen von 0,05 bis 5,0%, vorzugsweise 0,1 bis 4%, insbesondere 0,5 bis 3 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung (ohne Oxidationsmittel), wobei sich die Angaben jeweils auf den Anteil an freier Base beziehen.

Auch hier ist es, wie bereits erwähnt, möglich und zuweilen auch zweckmäßig, weitere bekannte Kupplersubstanzen mitzuverwenden, falls dies zur Erzielung bestimmter Farbnuancen erwünscht und erforderlich ist.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können erwünschtenfalls auch sogenannte Nuanceure zur Feineinstellung des gewünschten Farbtönen, insbesondere auch direktziehende Farbstoffe, enthalten.

Solche Nuanceure sind beispielsweise Nitrofarbstoffe wie 2-Amino-4,6-dinitrophenol, 2-Amino-4-nitrophenol, 2-Amino-6-chlor-4-nitrophenol, etc., vorzugsweise in Mengen von etwa 0,05 bis 2,5%, insbesondere 0,1 bis 1% Gew.-% der Farbzusammensetzung (ohne Oxidationsmittel).

Die erfindungsgemäßen Haarfärbemitteln können die in solchen Mitteln üblichen Grund- und Zusatzstoffe, Konditionierungsmittel, etc. enthalten, die dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannt und beispielsweise in der Monographie von K. Schrader, "Grundlagen und Rezepturen der Kosmetika", 2. Aufl. (Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 1989),

S. 782 bis 815, beschrieben sind. Sie können als Lösungen, Cremes, Gele oder auch in Form von Aerosol-Präparaten vorliegen; geeignete Trägermaterial-Zusammensetzungen sind aus dem Stand der Technik hinreichend bekannt.

Zur Applikation wird das erfindungsgemäße Oxidationsfarbstoff-Vorprodukt mit einem Oxidationsmittel vermischt. Bevorzugtes Oxidationsmittel ist Wasserstoffperoxid, beispielsweise in 2- bis 6-prozentiger Konzentration.

Es können jedoch auch andere Peroxide wie Harnstoffperoxid und Melaminperoxid eingesetzt werden.

Der pH-Wert des applikationsfertigen Haarfärbemittels, d. h. nach Vermischung mit Peroxid, kann sowohl im schwach sauren, d. h. einem Bereich von 5,5 bis 6,9, im neutralen als auch im alkalischen Bereich, d. h. zwischen pH 7,1 und 9,5 liegen.

Im folgenden werden verschiedene Ausführungsbeispiele zur Erläuterung der Erfindung gegeben.

Grundlage

Stearylalkohol	8,0 (Gew.-%)
Kokosfettsäuremonoethanolamid	4,5
1,2-Propandiolmono/distearat	1,3
Kokosfettalkoholpolyglykolether	4,0
Natriumlaurylsulfat	1,0
Ölsäure	2,0
1,2-Propandiol	1,5
Na-EDTA	0,5
Natriumsulfit	1,0
Eiweißhydrolysat	0,5
Ascorbinsäure	0,2
Parfüm	0,4
Ammoniak, 25%ig	8,5
Ammoniumchlorid	0,5
Panthenol	0,8
Wasser	@ 100,00

Die erfindungsgemäßen Entwickler-Kuppler-Kombinationen wurden jeweils, unter entsprechender Verringerung des Wassergehalts, in diese Grundlage eingearbeitet.

Die Ausfärbungen erfolgten jeweils an Woll-Läppchen und Strähnen aus gebleichtem Menschenhaar, durch Aufbringen einer 1:1-Mischung aus Farbstoff-Vorprodukt und 6%iger Wasserstoffperoxid-Lösung und zwanzigminütiger Einwirkung bei Zimmertemperatur, folgendem Auswaschen und Trocknen.

Es wurden die folgenden Färbungen erzielt:

Beispiel 1:

0,36 (Gew.-%)	2-(2'-Hydroxyethylamino)-5-aminotoluolsulfat (HAT)
0,14	4-Amino-3-methylphenol
0,28	5-Amino-2-methylphenol

EP 0 791 352 A2

Färbung: Kräftiges Rotviolett (Graumagenta).

Beispiel 1a: Weglassen von 4-Amino-3-methylphenol führte zu einer blavioletten, nicht verwertbaren Färbung.

Beispiel 2:

5

10

0,36 (Gew.-%)	HAT
0,14	4-Amino-3-methylphenol
0,10	5-Amino-2-methylphenol
0,10	3-Aminophenol
0,10	Resorcin

15

Färbung: Graurubin.

Beispiel 3:

20

25

0,36 (Gew.-%)	HAT
0,14	4-Amino-3-methylphenol
0,14	5-Amino-2-methylphenol
0,31	2-Amino-4-(2'-hydroxyethylamino)anisolsulfat

Färbung:

Dunkelgrauviolett.

Beispiel 4:

30

35

0,36 (Gew.-%)	HAT
0,14	4-Amino-3-methylphenol
0,14	5-Amino-2-methylphenol
0,25	3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridinsulfat

40

Färbung:

Grauviolett.

Beispiel 5:

45

50

0,36 (Gew.-%)	HAT
0,14	4-Amino-3-methylphenol
0,14	5-Amino-2-methylphenol
0,16	α -Naphthol

Färbung:

Graumagenta (rotviolett).

Beispiel 6:

55

0,33 (Gew.-%)	1-Amino-4-bis-(2'-hydroxyethyl)aminobenzolsulfat (A 50)
0,14	4-Amino-3-methylphenol
0,28	5-Amino-2-methylphenol

5

- 10 Färbung: Kräftiges Blauviolett.
Beispiel 6a: Weglassen von 4-Amino-3-methylphenol führte zu einer rotstichigen, nicht verwertbaren Blaufärbung.
Beispiel 7:

15

0,36 (Gew.-%)	A 50
0,14	4-Amino-3-methylphenol
0,10	5-Amino-2-methylphenol
0,08	3-Aminophenol
0,08	Resorcin

20

- 25 Färbung: Intensives Grauviolett.
Beispiel 8:

30

0,33 (Gew.-%)	A 50
0,14	4-Amino-3-methylphenol
0,14	5-Amino-2-methylphenol
0,31	2-Amino-4-(2'-hydroxyethylamino)anisolsulfat

35

- Färbung: Intensives Graublau.
Beispiel 9:

40

0,33 (Gew.-%)	A 50
0,14	4-Amino-3-methylphenol
0,14	5-Amino-2-methylphenol
0,26	3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridinsulfat

45

- Färbung: Kräftiges Rauchblau.
Beispiel 10:

55

0,33 (Gew.-%)	A 50
0,14	4-Amino-3-methylphenol
0,14	5-Amino-2-methylphenol
0,16	α -Naphthol

Färbung: Intensives Grauviolett.

Beispiel 11:

5

0,28 (Gew.-%)	1-(β -Hydroxyethyl)-2,5-diaminobenzolsulfat (A 80)*
0,14	4-Amino-3-methylphenol
0,28	5-Amino-2-methylphenol

10

* nach der vorgeschlagenen Positivliste für Oxidationshaarfärbstoffe der EG.

15

Färbung: Kräftiges Rotviolett (Graumagenta).

Beispiel 11a: Weglassen von 4-Amino-3-methylphenol führte zu einer beigebraunen, nicht verwertbaren Färbung.

Beispiel 12:

20

0,36 (Gew.-%)	A 80
0,14	4-Amino-3-methylphenol
0,10	5-Amino-2-methylphenol
0,09	3-Aminophenol
0,09	Resorcin

25

30

Färbung: Intensives Rotbraun.

Beispiel 13:

35

0,28 (Gew.-%)	A 80
0,14	4-Amino-3-methylphenol
0,14	5-Amino-2-methylphenol
0,31	2-Amino-4-(2'-hydroxyethylamino)anisolsulfat

40

Färbung: Intensives Grauviolett.

Beispiel 14:

45

0,28 (Gew.-%)	A 80
0,14	4-Amino-3-methylphenol
0,14	5-Amino-2-methylphenol
0,25	3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridinchlorid

50

55

Färbung: Kräftiges Graublau.

Beispiel 15:

0,28 (Gew.-%)	A 80
0,14	4-Amino-3-methylphenol
0,14	5-Amino-2-methylphenol
0,16	α -Naphthol

Färbung: Graumagenta (rotviolett).

Die Farbbezeichnungen richten sich nach der Einteilung des "Taschenlexikons der Farben", 3. Aufl. (1981, Muster-Schmidt Verlag, Zürich - Göttingen).

Patentansprüche

1. Haarfärbemittel auf Basis eines mit Peroxid reagierenden Entwickler-Kuppler-Systems, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Kombination aus

- a) mindestens einer Entwicklersubstanz, ausgewählt aus 2-(2'-Hydroxyethylamino)-5-aminotoluol, 1-Amino-4-bis-(2'-hydroxyethyl)aminobenzol und/oder 2-(2,5-Diaminophenyl)ethanol bzw. deren wasserlöslichen Salzen;
- b) 5-Amino-2-methylphenol; und
- c) 4-Amino-3-methylphenol

enthält.

2. Haarfärbemittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es mindestens eine zusätzliche Kupplersubstanz, ausgewählt aus der Gruppe Resorcin, 2-Methylresorcin, 4-Chlorresorcin, 3-Aminophenol, α -Naphthol, 3-Amino-2-methylamino-6-methoxypyridin und/oder 2-Amino-4-(β -hydroxyethylamino)anisol bzw. dessen wasserlöslichen Salzen, enthält.

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 791 352 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
22.10.1997 Patentblatt 1997/43

(51) Int. Cl.⁶: **A61K 7/13**

(43) Veröffentlichungstag A2:
27.08.1997 Patentblatt 1997/35

(21) Anmeldenummer: 97102489.8

(22) Anmeldetag: 15.02.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK FR GB IT LI NL

(30) Priorität: 24.02.1996 DE 19606976
29.05.1996 DE 19621499
29.05.1996 DE 19621497

(71) Anmelder: GOLDWELL GmbH
D-64297 Darmstadt (DE)

(72) Erfinder:
• Lorenz, Heribert
64401 Gross-Bieberau (DE)
• Golinski, Frank, Dr.
64297 Darmstadt (DE)
• Kufner, Frank
64297 Darmstadt (DE)

(54) **Haarfärbemittel**

(57) Ein Haarfärbemittel, mit dem eine ausdrucks-
volle, intensive rote bzw. rotviolette Grundfärbung
erzielt wird, die durch Zusatz entsprechender Kuppler
nuanciert werden kann, enthält ein mit Peroxid reagie-
rendes Entwickler-Kuppler-System aus

a) mindestens einer Entwicklersubstanz, ausge-
wählt aus 2-(2'-Hydroxyethylamino)-5-aminotoluol,
1-Amino-4-bis-(2'-hydroxyethyl)aminobenzol
und/oder 2-(2,5-Diaminophenyl)ethanol bzw. deren
wasserlöslichen Salzen;

b) 5-Amino-2-methylphenol; und

c) 4-Amino-3-methylphenol.

EP 0 791 352 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 97 10 2489

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	EP 0 634 164 A (L'OREAL) 18.Januar 1995 * Anspruch 1; Beispiele 1,2,4,6 *	1	A61K7/13
A	EP 0 634 163 A (L'OREAL) 18.Januar 1995 * Ansprüche 1,4 *	1	
A	EP 0 667 143 A (L'OREAL) 16.August 1995 * Ansprüche 1,2; Beispiel 3 *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			A61K
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
DEN HAAG		29.August 1997	Voyiazoglou, D
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P4/C03)